

Family list1 family member for: **FR1136885**

Derived from 1 application

[Back to FR1136885](#)**1 Procédé de fabrication de produits organosiliciques pulvérulents hydrophobes****Inventor:****Applicant: DOW CORNING****EC: C08G77/06****IPC: C08G77/06; C08G77/00****Publication info: FR1136885 A - 1957-05-21**

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Procédé de fabrication de produits organosiliciques pulvérulents hydrophobes

Publication number: FR1136885
Publication date: 1957-05-21
Inventor:
Applicant: DOW CORNING
Classification:
- international: **C08G77/06; C08G77/00;**
- European: C08G77/06
Application number: FRD1136885 19551006
Priority number(s): USX1136885 19541006

[Report a data error here](#)

Abstract not available for FR1136885

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Procédé de fabrication de produits organosiliciques pulvérulents hydrophobes.

Société dite : DOW CORNING CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 6 octobre 1955, à 13^h 36^m, à Paris.

Délivré le 7 janvier 1957. — Publié le 21 mai 1957.

*(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 6 octobre 1954,
au nom de M. Leslie J. TYLER.)*

La présente invention se rapporte à la fabrication de produits organosiliciques pulvérulents hydrophobes.

La silice finement divisée est connue depuis longtemps et son usage dans l'industrie est largement développé. Cette silice peut se trouver à l'état naturel, comme la terre diatomée, mais la demande d'une fourniture constante de silice pulvérulente pure a incité à développer des procédés de fabrication synthétiques de ces produits. Par exemple, on peut brûler certains composés siliciques volatils pour obtenir ce qu'on appelle les silices de combustion. Un autre procédé de préparation de silices consiste à dessécher des hydrogels de silice c'est-à-dire des gels composés de silice, et d'eau. Cependant, lorsqu'on sèche à l'air ces hydrogels, le produit a une granulométrie relativement grossière et sa densité apparente est de l'ordre de 0,7 à 1 gramme par cm³. Des techniques spéciales ont été proposées pour dessécher les hydrogels de silice et obtenir des silices appelées généralement aérogels qui possèdent des densités apparentes d'environ généralement 0,09 grammes par cm³. Ces techniques spéciales de préparation des aérogels ne sont pas économiques car elles impliquent l'utilisation d'un appareillage spécial résistant à la pression et aussi parce qu'elles sont relativement complexes et entraînent une grande perte de solvant coûteux utilisé comme diluant. Une autre technique a été également mise au point qui ne nécessite pas d'appareillage résistant à la pression mais cette technique conduit à une silice pulvérulente que l'on appelle xérogel de silice et dont la densité apparente est de l'ordre de 0,09 à 0,7 grammes par cm³.

La demanderesse est particulièrement intéressée à la fabrication de silices pulvérulentes destinées à être incorporées comme charges dans les élastomères siloxanes. Certaines silices, à savoir celles ayant une chaleur d'humidification par l'eau de l'ordre de 0,3 à 1 calorie par cm³ de volume de pore,

sont connues depuis longtemps comme charges de renforcement pour ces élastomères siloxanes et leur utilisation se traduit par l'obtention de propriétés physiques supérieures dans le caoutchouc silicique après vulcanisation. Ces silices de renforcement sont décrites d'une façon détaillée dans le brevet français n° 1.017.582, demandé le 17 mars 1950.

La demanderesse a découvert que les xérogels de silice ne sont pas par eux-mêmes des charges de renforcement pour les élastomères siloxanes. Cependant, les xérogels modifiés suivant le procédé décrits dans le brevet français n° 1.041.723, demandé le 13 avril 1951, se sont révélés comme possédant des propriétés de renforcement des élastomères siloxanes. Le procédé de fabrication de ces xérogels de silice modifiés connu jusqu'à présent, consiste à faire réagir avec un organogel de silice, certains alcoxy silanes ou chlorosilanes. Ce procédé est peu séduisant au point de vue industriel en raison de la dépense et du temps excessifs qu'il nécessite ainsi que de sa complexité.

Un des buts de la présente invention est de préparer des charges à base de silice qui possèdent une action de renforcement vis-à-vis des élastomères siloxanes auxquels on les incorpore. Un autre but de l'invention est de fournir des charges de silice qui soient équivalentes ou supérieures aux charges utilisées antérieurement dans les élastomères siloxanes. L'invention vise encore la fabrication de xérogels de silice modifiés par un procédé relativement simple et d'un prix de revient acceptable industriellement. D'autres buts et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit.

Suivant l'invention, on prépare des produits organo-siliciques pulvérulents et hydrophobes en faisant réagir (1) un composé organosilicique de formule $R_n SiO_{1-\frac{n}{2}}$ dans laquelle R est un radical aliphatique de moins de 5 atomes de carbone ou un radical phényle, chaque atome de silicium étant

rélié à au plus 1 radical phényle, et n a une valeur moyenne allant de 2 à 3 inclusivement, avec (2) un organogel dans lequel 50 mol % au moins des motifs polymères sont des motifs SiO_2 , les autres motifs étant de formule $\text{R}'\text{SiO}_{1,5}$ dans laquelle R' est un radical alphanique de moins de 5 atomes de carbone, ledit organogel (2) ayant une densité de 0,02 à 0,35 g par cm^3 et ledit composé organosilicique (1) étant présent en quantité telle qu'il y ait au moins 0,04 motifs organosilyle du composé (1) par motif polymère de l'organogel (2). La réaction peut être catalysée au moyen d'un acide fort quelconque. Lorsque la réaction est complète, les produits volatils sont éliminés de l'organogel et on obtient un produit pulvérulent sec ayant un volume de pore d'au moins 3 cm^3 par gramme.

On sait que les organogels peuvent être préparés à partir des hydrogels en substituant l'eau d'un hydrogel par un solvant organique. Pendant cette substitution, il ne se produit aucune contraction ou seulement une faible contraction du gel, de sorte que la densité de l'organogel est la même que celle de l'hydrogel primitif. Les organogels (2) qui sont utilisés dans l'invention peuvent être indifféremment des organogels de silice ou des « co-gels » de silice et de monoorganosiloxanes. Les organogels de silice sont préparés de préférence à partir de silicate de soude par acidification de ses solutions, ce qui fait passer la silice à l'état de gel, et ensuite en remplaçant l'eau de l'hydrogel par un solvant organique. Les co-gels sont préparés de préférence en acidifiant une solution d'un mélange de silicate de soude et d'un sel de formule $\text{R}'\text{Si}(\text{ONa})_x \text{O}_{3-x}$

dans laquelle x a une valeur allant de 1 à 2. Par acidification d'une telle solution, on obtient un co-gel dans lequel une partie des motifs sont des motifs SiO_2 , le reste étant des motifs $\text{R}'\text{SiO}_{1,5}$. Les co-gels sont donc véritablement des copolymères de silice et de monoorganosiloxanes. L'eau interstitielle des co-gels est ensuite remplacée par un solvant organique.

Dans tous les cas, les organogels utilisés dans l'invention doivent avoir des densités de 0,02 à 0,35 g par cm^3 . La densité du gel dont il est question se rapporte au poids en grammes du total du composé SiO_2 et du composé $\text{R}'\text{SiO}_{1,5}$ par cm^3 de gel.

Pour la mise en œuvre de l'invention, les mono-organosiloxanes qui peuvent être copolymérisés avec le SiO_2 dans l'organogel (2) sont ceux qui possèdent des radicaux alphaniques de moins de 5 atomes de carbone, liés au silicium. Comme exemples spécifiques de ces composés, on peut citer le mono-méthylsiloxane, le monopropylsiloxane, le monovinylsiloxane, le monoallylsiloxane, le monobutylsiloxane et leurs diverses combinaisons.

Suivant l'invention, le composé (1) doit être présent en quantité suffisante pour qu'il y ait au moins

0,04 groupement organosilyle (c'est-à-dire $\text{R}_2\text{Si} =$ ou $\text{R}_3\text{Si}-$) par motif polymère dans le composé (2) (c'est-à-dire par rapport au total SiO_2 plus $\text{R}'\text{SiO}_{1,5}$ dans (2)). Si le composé (1) est présent en quantité inférieure à la quantité prescrite ci-dessus, le produit que l'on obtient ne possède pas vis-à-vis des élastomères siloxanes l'action de renforcement désirée. Cependant, n'importe quelle quantité de composé organosilicique (1) supérieure à celle qui est prescrite ci-dessus peut être utilisée sans que cela diminue l'action de renforcement de la charge à base de silice obtenue. Si on utilise une quantité excessive de composé organosilicique (1), par exemple de l'ordre de 15 à 20 motifs organosilyle par motif polymère du composé (2), le premier agit simplement comme un solvant.

On a trouvé que n'importe quel organosiloxane peut être amené à réagir avec des gels ou des co-gels de silice. Cependant, suivant l'invention, les groupements R dans le composé organosilicique (1) doivent être des radicaux alphaniques de moins de 5 atomes de carbone ou des radicaux phényle. Toutefois, il ne doit pas y avoir plus d'un radical phényle relié à chaque atome de silicium. Dans tous les cas, il doit y avoir entre 2 et 3 radicaux hydrocarbonés inclusivement par atome de silicium.

Comme exemples spécifiques des siloxanes (1) que l'on peut utiliser, on citera l'hexaméthylsiloxane, l'hexabutyldisiloxane, le diméthylsiloxane, le phénylméthylsiloxane, l'éthylméthylsiloxane, le vinylméthylsiloxane, le divinyltétraméthylsiloxane, le diphenyltétraméthylsiloxane, l'allyl-méthylsiloxane et les copolymères de n'importe lesquels d'entre eux.

Dans la mise en œuvre de l'invention, la viscosité du siloxane n'a pas d'importance. Toutefois, il est préférable que sa viscosité soit faible car cela facilite sa manipulation.

Les solvants que l'on utilise pour préparer les organogels conformes à l'invention comprennent les hydrocarbures aromatiques ou alaphatiques, les hydrocarbures chlorés alaphatiques ou aromatiques, les cétones, les éthers et les amines tertiaires. On peut également utiliser comme solvants des siloxanes de faible viscosité, comme l'hexaméthylsiloxane ou des copolymères de diméthyl- et de triméthylsiloxanes. On peut utiliser des solvants organiques pour effectuer la réaction des siloxanes avec l'organogel (2). Cependant, le siloxane peut servir à la fois de solvant de l'organogel et de réactif (1). Ainsi, la fabrication des composés conformes à l'invention peut comporter l'addition directe du siloxane à un hydrogel ayant la composition du composé (2). Dans ce cas, le siloxane se substitue à l'eau de l'hydrogel pour former un organogel et, en même temps, il réagit avec la silice et avec les motifs $\text{R}'\text{SiO}_{1,5}$ de l'organogel pour former les composés conformes à l'invention.

La température de la réaction n'a pas d'importance et peut aller depuis environ 30 °C jusqu'à la température de reflux du solvant ou même au-dessus. Lorsque la réaction est complète, le solvant et l'excès éventuel de composé organosilicique (1) sont éliminés par évaporation ou par tout autre moyen convenable pour donner les composés organosiliciques pulvérulents, finement divisés, caractéristiques de l'invention.

Il est préférable qu'une trace d'un chlorosilane ou d'HCl, ou d'un autre acide fort tel que SO_4H_2 , ou d'acide benzène sulfonique, soit présente comme catalyseur de la réaction. Si on utilise un catalyseur, la réaction s'effectue avec une vitesse satisfaisante même à la température ambiante. On pense que la réaction du siloxane avec l'organogel (2) comporte la formation *in situ* de composés SiY . Y est un anion acide tel que Cl^- , SO_4H^- , etc., selon l'acide utilisé comme catalyseur. Ces composés peuvent soit réagir directement avec les hydroxyles de l'organogel (2), suivant la réaction $\text{SiOH} + \text{YSiR}_n \longrightarrow \text{SiOSiR}_n + \text{HY}$, soit s'hydrolyser d'abord en silanols qui se condensent ensuite avec les hydroxyles de l'organogel (2) suivant la réaction $\text{SiOH} + \text{HOSiR}_n \longrightarrow \text{SiOSiR}_n + \text{H}_2\text{O}$. Les groupements organosilyle du composé (1) sont liés chimiquement aux atomes de silicium du composé (2) par des liaisons SiOSi .

Les produits préparés suivant l'invention possèdent une action de renforcement vis-à-vis des élastomères siloxanes dans lesquels on les incorpore. Cette action de renforcement va jusqu'à conférer aux élastomères des efficacités de 10,5 et plus. L'efficacité de l'élastomère est le produit de la résistance à la traction en kg/cm^2 par le pour cent d'allongement à la rupture, le tout divisé par 1.000. On n'obtient pas l'action de renforcement avec les xérogels non traités, ni avec les xérogels qui ont été traités avec des siloxanes tels que l'hexaméthyl-disiloxane ou le diméthylsiloxane. Par ailleurs, l'action de renforcement obtenue avec les produits conformes à l'invention est supérieure à celle obtenue avec les xérogels, les silices de combustion et les xérogels de silice qui ont été traités par des chlorosilanes, des silazanes ou d'autres silanes réactifs.

Les produits pulvérulents hydrophobes obtenus conformément à l'invention sont utiles dans l'isolation thermique. Ils sont supérieurs dans cette application aux autres silices en raison de l'absence de tendance à absorber l'humidité, ce qui accroît l'isolation. En outre, on peut les utiliser comme agents de matage dans les peintures ainsi que comme produits de base pour les cosmétiques.

On donne ci-après à titre purement illustratif, quelques exemples de mise en œuvre de l'invention. Dans ces exemples, le radical méthyle est fréquemment représenté par « Me ».

Exemple 1. — On broie grossièrement en morceaux de 3 à 5 cm^3 , 500 cm^3 d'hydrogel de silice ayant une densité de 0,107 g de SiO_2 par cm^3 . On ajoute à l'hydrogel un mélange de 1 000 cm^3 d'hexaméthyldisiloxane, 250 cm^3 d'éthanol et 75 cm^3 d'HCl concentré. Le mélange est abandonné au repos pendant quatre heures durant lesquelles il se sépare du gel une phase aqueuse de 240 cm^3 . On élimine cette phase. On ajoute ensuite 100 cm^3 d'éthanol et après trois jours on élimine encore 567 cm^3 de phase aqueuse. Cette phase aqueuse est composée d'alcool et d'eau déplacés de l'hydrogel par l'hexaméthyldisiloxane. Le fluide est ensuite décanté de l'organogel résultant et celui-ci est séché par distillation et finalement chauffé à 110 °C. Le produit résultant est une poudre blanche onctueuse ayant une densité apparente de 0,12 g par cm^3 et qui est composée de motifs SiO_2 sur lesquels sont fixés des groupements triméthylsilyle.

On mélange 30 parties en poids de cette poudre avec 100 parties en poids de diméthylpolysiloxane non fluant, soluble dans le benzène, et 3 parties en poids de perbenzoate de butyle tertiaire. Le mélange est ensuite chauffé dans un moule pendant quinze minutes à 150 °C. L'élastomère résultant marque 32 au duromètre, sa résistance à la traction est de 62,78 kg/cm^2 et son allongement à la rupture est de 760 %.

Exemple 2. — On mélange dans un malaxeur mécanique 100 cm^3 d'hydrogel de silice acide, ayant une densité de 0,106 g de SiO_2 par cm^3 et 200 cm^3 d'hexaméthyldisiloxane. Après dix jours de repos à la température ambiante, il se sépare une phase aqueuse que l'on élimine. L'organogel obtenu est ensuite chauffé pour éliminer l'excès de siloxane et on le sèche finalement à 110 °C. Le produit obtenu est une poudre sèche ayant une densité apparente de 0,11 g par cm^3 et qui est composée de motifs SiO_2 et de motifs triméthylsilyle liés par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. Ce produit convient comme charge dans les élastomères siloxanes.

Exemple 3. — On mélange 600 cm^3 d'hydrogel de silice ayant une densité de 0,08 g de SiO_2 par cm^3 avec 350 cm^3 d'alcool isopropylique et 250 cm^3 d'HCl à 38 % et on agite pendant une heure. On ajoute ensuite 1 000 cm^3 d'octaméthylcyclotétrasiloxane. Il se sépare du gel une phase aqueuse en quinze minutes et après une heure, on élimine cette phase. L'organogel obtenu est agité pendant encore vingt-cinq minutes, après quoi il ne se sépare plus d'eau. L'organogel est alors filtré pour éliminer l'excès de siloxane et ensuite évaporé à siccité sur un bain-marie et finalement chauffé soixante-dix heures à 125 °C. On obtient une poudre ayant une densité apparente de 0,09 g par cm^3 formée de motifs SiO_2 et de motifs $\text{Me}_2\text{Si} =$ liés par des atomes

d'oxygène. Ce produit convient comme charge dans les caoutchoucs organo-siloxanes.

Exemple 4. — 600 cm³ de cohydrogel ayant une densité de 0,07 g par cm³ et composé de 80 mol % de motifs SiO₂ et 20 mol % de motifs MeSiO_{3/2} sont agités pendant une heure avec 350 cm³ d'alcool isopropylique et 250 cm³ d'HCl à 38 %. On ajoute ensuite 100 cm³ de Me₃SiO (SiO)₂SiMe₃ et on continue encore l'agitation pendant deux heures. La couche aqueuse est ensuite séparée et l'excès de siloxane est éliminé par distillation sur un bain marie sous pression réduite. Le produit obtenu est finalement chauffé pendant seize heures à 145/150 °C, après quoi on obtient une poudre ayant une densité apparente de 0,072 g par cm³. Cette poudre est composée de motifs SiO₂, MeSiO_{3/2} Me₂SiO et Me₃SiO_{1/2} copolymérisés. Ce produit convient comme charge dans les caoutchoucs organosiloxanes.

Exemple 5. — 660 cm³ d'un cohydrogel formé de 3 mol % de MeSiO_{1,5} et de 97 mol % de SiO₂ et ayant une densité de 0,078 g de SiO₂ + MeSiO_{1,5} par cm³, sont mélangés avec 350 cm³ d'alcool isopropylique et 250 cm³ d'HCl à 38 %. Le mélange est agité pendant une heure et demie et on ajoute ensuite 800 cm³ d'hexaméthyldisiloxane, après quoi le mélange est encore agité pendant une heure et demie. La couche aqueuse qui se sépare du gel est éliminée et l'organogel est filtré pour le débarrasser de l'excès d'hexaméthyldisiloxane, puis on le chauffe quarante heures à 110 °C. Le produit résultant est une poudre de densité apparente de 0,067 g par cm³, formée de motifs SiO₂, MeSiO_{1,5} et Me₃SiO_{0,5} copolymérisés. Ce produit convient comme charge dans les caoutchoucs organosiloxanes.

Exemple 6. — On obtient des résultats équivalents si on remplace dans le procédé de l'exemple 5 le monométhylsiloxane par du monopropylsiloxane.

Exemple 7. — On obtient des résultats équivalents si l'on remplace dans le procédé de l'exemple 5

l'hexaméthyldisiloxane par du divinyltétraméthyl-disiloxane.

Exemple 8. — On obtient des résultats équivalents si l'on remplace dans le procédé de l'exemple 5 le monométhylsiloxane par du monovinylsiloxane.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1^o Un procédé de fabrication d'un produit organosilicique pulvérulent et hydrophobe consistant à faire réagir (1) un organosiloxane de formule R_nSiO_{4-n} dans laquelle R est un radical aliphatique

de moins de 5 atomes de carbone ou un radical phényle, chaque atome de silicium n'étant relié qu'à au plus 1 radical phényle, et n ayant une valeur allant de 1 à 2 inclusivement, avec (2) un organogel dans lequel 50 mol % au moins des motifs polymères sont des motifs SiO₂, les autres motifs étant de formule R'SiO_{1,5} dans laquelle R' est un radical aliphatique de moins de 5 atomes de carbone, ledit organogel (2) ayant une densité de 0,02 à 0,35 g du total SiO₂ + R'SiO_{1,5} par cm³ et ledit organosiloxane (1) étant présent en quantité telle qu'il y ait au moins 0,04 motifs organo-silyle du composé (1) par motif polymère du composé (2), la réaction ayant lieu en présence d'un catalyseur constitué par un acide fort, et à éliminer ensuite les produits volatils du produit de la réaction, grâce à quoi on obtient une poudre sèche ayant un volume de pore d'au moins 3 cm³ par gramme.

2^o La mise en œuvre du procédé suivant 1^o dans laquelle l'organosiloxane (1) est de l'hexaméthyl-disiloxane.

3^o A titre de produits industriels nouveaux, les produits obtenus suivant le procédé ci-dessus.

Société dite : DOW CORNING CORPORATION.

Par procuration :

Pierre BERTRAND.